Über die

Phenyl- und Para-Tolyl-Oxychlorphosphine

der aromatischen Amine

und über die

Para-Benzophosphinsäure

und einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Josef Junker,

Apotheker,

aus Aachen.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Theoretischer Teil.

Bei der Betrachtung der überaus grossen Mannigfaltigkeit von organischen Verbindungen bietet eine Gruppe derselben ein ganz besonderes Interesse, da in ihr gewissermassen eine Vereinigung der beiden grossen Hauptabschnitte der Chemie, der anorganischen und organischen, stattfindet. Es ist die Gruppe der metallorganischen und der sich an diese anschliessenden Verbindungen. Unter ihnen sind durch besondere Reaktionsfähigkeit diejenigen ausgezeichnet, welche die Elemente der Stickstoffgruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut enthalten.

Es sei mir gestattet, in dem folgenden den für diese Arbeit in Betracht kommenden Phosphorverbindungen etwas näher zu treten.

Thenard[1] hatte bereits im Jahre 1846 ein Trimethylphosphin $P(CH_3)_3$ und den methylierten Zweifach-Phosphorwasserstoff $(CH_3)_2P=P(CH_3)_2$ entdeckt. Später erhielt A. W. Hoffmann[2] Phosphorverbindungen

[1]) Jahresberichte 1847, 645.
[2]) Ann. 104, 1.

mit aromatischen Resten, so das Benzylphosphin, indem er Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zinkoxyd auf einander einwirken liess.

$$2C_6H_5.CH_2Cl + 2PH_4J + ZnO =$$
$$2P(CH_2.C_6H_5)H_2.HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

Der Ausgangspunkt für eine grosse Anzahl aromatischer Phosphorverbindungen, die im folgenden unter Angabe der Litteraturquellen in aller Kürze erwähnt sind, wurde das von A. Michaelis[1] im Jahre 1873 zuerst dargestellte Phosphenylchlorid, von der Zusammensetzung $C_6H_5PCl_2$. Von grossem Interesse ist dasselbe auch dadurch geworden, dass von da an die hierher gehörigen Reaktionen auf ganze homologe Reihen angewandt wurden, die dadurch mit einander verglichen werden konnten und gewisse Gesetzmässigkeiten erkennen liessen.

Als nächsthöheres Homologe schloss sich an das Phosphenylchlorid das von A. Michaelis und Paneck[2] zuerst dargestellte Para-Tolylphosphorchlorür $C_6H_4CH_3PCl_2$ an, und aus diesem wurde durch Einleiten von trockenem Chlor das Para-Tolylphosphortetrachlorid dargestellt,

$$CH_3.C_6H_4.PCl_4,$$

eine feste, hellgelbe Masse, die bei 42° schmilzt, begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und unter Bildung von Para-Tolylphosphoroxychlorid $CH_3.C_6H_4POCl_2$ zerfliesst.

Aus dem Para-Tolylphosphorchlorür entsteht durch Wasseraufnahme die para-tolylphosphinige Säure aus dem

---

[1]) Ann. 181, 265.
[2]) Ann. 212, 203.

Para-Tolyltetrachlorphosphin sowohl, wie aus dem Para-Tolyloxychlorphosphin beim Zersetzen mit Wasser die Para-Tolylphosphinsäure.[1]

$$CH_3.C_6H_4PCl_4 + 3H_2O =$$
$$CH_3.C_6H_4PO(OH)_2 + 4HCl$$
$$CH_3.C_6H_4POCl_2 + 2H_2O = CH_3.C_6H_4PO(OH)_2 + 2HCl.$$

Dieselbe bildet verfilzte wollige Nadeln von geringem Glanze. Durch Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat erhielt Paneck[2] die Para-Benzophosphinsäure, die jedoch in ihren Eigenschaften nur sehr wenig untersucht wurde.

Aus der para-tolylphosphinigen Säure entsteht durch Destillation neben Para-Tolylphosphinsäure[3] das Para-Tolylphosphin $CH_3.C_6H_4PH_2$.

$$3CH_3.C_6H_4P(OH)_2 = 2CH_3.C_6H_4PO(OH)_2 +$$
$$CH_3.C_6H_4PH_2,$$

eine farblose Flüssigkeit von furchtbarem Geruch.

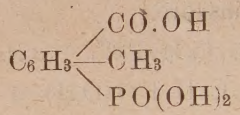
Das Ortho-Tolylchlorphosphin[4] wurde durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberditolyl erhalten. Dasselbe ist im Gegensatz zur Para-Verbindung flüssig und erstarrt, selbst beim Abkühlen auf -26^0 C. nicht.

Das 1., 3., 4. Xylylphosphorchlorür[5] und die entsprechende 1., 3., 2. Verbindung[6] wurden von Weller dargestellt $(CH_3)_2C_6H_3PCl_2$.

---

[1]) Ann. 212, 224.
[2]) Ber. 14, 405.
[3]) Ann. 202, 233.
[4]) Ann. 202, 233.
[5]) Ber. 20, 1718.
[6]) Ber. 21, 1494.

Durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat erhielt er die Toluphosphinsäure[1]



und durch Eintragen in rauchende Salpetersäure die Nitroxylylphosphinsäure.[2]

Rothe[3] liess Phosphortrichlorid auf Pseudocumol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und erhielt dabei das Pseudocumylchlorphosphin

$$C_6H_2(CH_3)_3PCl_2.$$

Mit Phenylhydrazin setzt sich dasselbe in der Weise um, dass sich salzsaures Phenylhydrazin und Pseudocumylphosphinphenylhydrazon bildet.

$$C_6H_2(CH_3)_3PCl_2 + 3C_6H_5-NH-NH_2 =$$
$$C_6H_2(CH_3)_3P:N.NH.C_6H_5 +$$
$$2C_6H_5NH.NH_2.HCl.$$

Von den zahlreichen Derivaten des Pseudocumylchlorphosphin führe ich noch die Dipseudocumylphosphinsäure an, die Rothe[3] aus den Rückständen bei der Darstellung des Chlorphosphins erhielt.

$$[C_6H_2(CH_3)_3]_2PO(OH).$$

Hecker[4] erhielt das Mesitylchlorphosphin, O. Meyer[5] das Cumylchlorphosphin durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Mesitylen resp. Cumol.

---

[1]) Ber. 20, 1723.
[2]) Ber. 00, 1722.
[3]) Inang.-Diss. Rostock 1892.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[5]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

Ciani[1] erhielt durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Dibenzyl das Dibenzylchlorphosphin

$$C_{14}H_{13}PCl_2$$

und stellte aus diesem eine ganze Reihe von Derivaten dar.

Das Gebiet der aromatischen Phosphorverbindungen wurde neuerdings durch die Einführung stickstoffhaltiger Radikale, wie z. B. des Anilinrestes $C_6H_5 — NH—$, erheblich vergrössert. Einfache derartige Verbindungen sind schon seit längerer Zeit bekannt.

So stellte H. Schiff[2] das Orthophosphorsäureanilid $PO(NH.C_6H_5)_3$ dar, das von A. Michaelis und von Soden[3] näher untersucht und mit dem isomeren Triamidotriphenylphosphinoxyd $(C_6H_4.NH_2)_3P=O$ verglichen wurde.

P. Rudert[4] stellte die entsprechenden homologen Verbindungen, das Orthophosphorsäure-o-toluid und das Orthophosphorsäure-p-toluid dar.

Diese tertiären Phosphinoxyde bilden sehr beständige Körper, von denen auch Brom- und Nitrosubstitutionsprodukte erhalten wurden. Das salzsaure Salz des Phosphorigsäuretrianilids $P(NH.C_6H_5)_3\,3HCl$ will Tait[5] beim Erwärmen von Anilin mit Phosphortrichlorid erhalten haben. Später fanden Jackson und Mencke[6] jedoch, dass wahrscheinlich das Chlorid der monoanilidophosphorigen

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.
[2]) Ann. 101, 303.
[3]) Ann. 229, 335.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[5]) Americ. Chem. Journ. C 1889.
[6]) Zeitschr. f. Chem. 1865, 648.

Säure $PCl_2C_6H_5.NH$ entsteht, da beim Erhitzen der Substanz sich salzsaures Anilin verflüchtigte und das Chlorid der dianilidophosphorigen Säure $PCl(C_6H_5NH)_2$ zurückblieb. Durch Alkohol entstand hieraus die freie dianilidophosphorige Säure.

A. Michaelis und G. Schröter erhielten durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf salzsaures Anilin eine interessante, schön krystallisierende Verbindung $C_6H_5N=PCl$, die dem Diazobenzolchlorid entsprechend zusammengesetzt ist.

Eine Dianilido-Orthophosphorsäure wurde von A. Michaelis und von Soden[1], die entsprechende Di-p-toluidoorthophosphorsäure und die Di-o-toluidoorthophosphorsäure $(C_6H_4.CH_3NH)_2PO(OH)$ von P. Rudert[2] beschrieben.

A. Michaelis und G. Schulze[3] benutzten an Stelle des zu stark einwirkenden freien Anilins das salzsaure Salz desselben und erhielten so das Monoanilidophosphorsäurechlorid $C_6H_5NHPOCl_2$, welches sowohl von Soden wie Rudert mit freiem Anilin nicht erhalten hatten. Auf gleiche Weise stellten dieselben auch das Para-Toluidin-n-Oxychlorphosphin dar.

Otto[4] liess auf Phosphoroxychlorid ein sekundäres aromatisches Amin, das Diphenylamin, einwirken unter Druck und bei 160° C. Das Diphenylamin-n-oxychlorphosphin $(C_6H_5)_2N.POCl_2$ bildet weisse Blättchen, die bei 57°

---

[1]) Ann. 229, 335.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

schmelzen. Aus ihnen erhielt er einerseits die entsprechende Säure, andererseits durch Zusammenbringen mit Anilin das Diphenylämindianilin-n-Phosphinoxyd

$$(C_6H_5)_2N.PO(NH.C_6H_5)_2.$$

Durch Einwirkung von Halogensubstitutionsprodukten der primären Amine auf Phosphoroxychlorid erhielt Otto[1] das Para-Chloranilin-n-Oxychlorphosphin und aus diesem einmal die n-Phosphinsäure, zweitens aber durch Erhitzen des sekundären n-Oxychlorphosphins unter Abspaltung von Salzsäure das Oxyphosphazoparachlorbenzolchloranilid.

$$C_6H_4Cl.N = PO.NH.C_6H_4.Cl.$$

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich nun die Einwirkung von substituierten Phosphorchloriden, sowohl vom Phenyl-, als auch vom Para-Tolyloxychlorphosphin auf aromatische Amine untersucht, indem ich teils freies Anilin anwandte, teils das salzsaure Salz, angeregt durch die günstigen Erfolge, welche G. Schulze damit erzielte.

Da ferner die Para-Benzophosphinsäure, wie ich schon vorher erwähnte, von A. Michaelis und Paneck zwar schon dargestellt, aber noch nicht zur Genüge näher untersucht war, so wurde mir auch diese Aufgabe übertragen, und werde ich von dem erhaltenen Resultate im nachfolgenden eingehend berichten.

[1]) Ber. 28, 619.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Anilin auf das Phenyloxychlorphosphin.

Aus einem Scheidetrichter liess ich ein Molekül Phenyloxychlorphosphin in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben tropfen, in welchem sich vier Moleküle Anilin befanden. Letzteres war vorher durch fraktionierte Destillation gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet worden. Die Flüssigkeit erwärmte sich sehr stark, nahm eine dunkelgelbe Farbe an und erstarrte beim Erkalten. Der Kolben wurde sodann auf einer Asbestplatte erhitzt, und der Inhalt, nachdem er vollständig geschmolzen war, in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, in welchem die Masse sofort erstarrte zu anfangs glasig durchsichtigen, bald darauf undurchsichtigen hellblauen Klumpen.

Letztere zerrieb ich zu Pulver und liess dasselbe noch ungefähr 12 Stunden mit salzsäurehaltigem Wasser stehen, um alles noch vielleicht freie Anilin in salzsaures Salz überzuführen und als solches zu lösen.

Die abfiltrierte, vom salzsauren Anilin durch wiederholtes Auswaschen mit warmem Wasser befreite Sub-

stanz bildete, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert, blauweisse Nadeln.

Meine Erwartung, dass sich bei dieser Reaktion, entsprechend der Formel:

$$4\,C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.POCl_2 = OP\begin{cases} C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + 2\,C_6H_5.NH_2.HCl$$

das Anilid der Phenylphosphinsäure gebildet hätte, wurde durch folgende Analysen bestätigt:

1. Verbrennung: 0,1510 gr angewandte Substanz ergaben 0,388 gr CO_2 und 0,0785 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 70,07 % C und 5,69 % H.

2. Verbrennung: 0,2135 gr angewandte Substanz ergaben 0,5480 gr CO_2 und 0,1070 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 69,99 % C und 5,56 % H.

Stickstoffbestimmung: 0,2170 gr angewandte Substanz ergaben 17,5 ccm N bei 760 mm und 15° = 0,02049775 gr N, entsprechend einem Gehalte von 9,45 % N.

	Berechnet:	Gefunden:	
C =	70,13	70,07	69,99 %.
H =	5,52	5,69	5,56 „
N =	9,09	9,45	— „

Es ergiebt sich aus diesen Resultaten, dass der gebildete Körper in der That das Anilid der Phenylphosphinsäure ist.

Dasselbe blieb unverändert beim Kochen mit verdünnten Säuren und Laugen. Beim Kochen mit konz. Salzsäure und konz. Kalilauge wird es nur wenig zersetzt. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit

salzsäurehaltigem Eisessig auf 150° zerfällt es in Phenylphosphinsäure und salzsaures Anilin. Die Krystalle sind leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge. Der Schmelzpunkt liegt bei 211° C.

Anilinphenylphosphinsäure.

$$C_6H_5.PO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown OH.\end{matrix}$$

A. Michaelis und von Soden[1] erhielten das Dianilin-n-Oxychlorphosphin im Gemisch mit dem Orthophosphorsäureanilid, indem sie auf mit Äther verdünntes Phosphoroxychlorid oder auf dieses in unverdünntem Zustande freies Anilin einwirken liessen.

Da hierbei sich nur sehr wenig Dianilin-n-Oxychlorphosphin bildete, versuchten nachher A. Michaelis und Schulze[2] dasselbe unter Anwendung von salzsaurem Anilin zu erhalten und zwar mit besserem Erfolge.

In analoger Weise verfuhr ich nun auch bei der Darstellung des Anilin-Phenyloxychlorphosphin, erhielt aber auch auf solche Weise nur sehr wenig Ausbeute.

Ein Molekül Phenyloxychlorphosphin wurde mit einem Molekül völlig reinen, staubtrocknen salzsauren Anilins in einem Erlenmeyer-Kolben zusammengebracht und etwa 6 Stunden im Ölbade auf 150° erhitzt. Unter

[1]) Ann. 229, 338.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.

lebhafter Salzsäureentwicklung löste sich allmählich das salzsaure Anilin auf und eine schwach gelbliche Lösung blieb zurück. Nach dem Erkalten übergoss ich die Schmelze mit wasserfreiem Äther, um den Überschuss von Phenyloxychlorphosphin zu entfernen. Hierbei zerfiel die Masse zu einem lockeren graugelben Pulver, das zur Entfernung der Salzsäure über Natronkalk getrocknet wurde. Dieses Pulver enthielt neben dem grösstenteils entstandenen Phenylphosphinsäuredianilid ca. 15—20 % des Anilin-Phenyloxychlorphosphins.

Da es mir nicht gelang, dieses Oxychlorphosphin wegen der leichten Zersetzlichkeit desselben, die experimentell nachgewiesen wurde, zu isolieren, so benutzte ich das Gemisch von Phenylphosphinsäuredianilid und Anilin-Phenyloxychlorphosphin, um hieraus die

Phenylanilinphosphinsäure

zu erhalten.

Um das vorhin erwähnte Pulver in die Säure selbst überzuführen, kochte ich dasselbe mit verdünntem Ammoniak, wodurch das wasserlösliche Ammoniumsalz der Säure entstand und fällte nun aus der vom gleichfalls gebildeten Phenylphosphinsäuredianilid abfiltrierten und erkalteten Lösung die Anilinphosphinsäure mit verdünnter Salzsäure. Während des allmählichen Zufügens derselben muss stets vorsichtig abgekühlt werden, da sonst die Säure schmierig ausfällt.

Den auf diese Weise erhaltenen flockigen, weissen Niederschlag sammelte ich auf einem Filter und führte ihn mit Ammoniak noch einmal in Lösung über, um ihn dann mit Salzsäure wiederum zu fällen.

Die auf diese Weise dargestellte Säure stellte ein weisses, krystallinisches Pulver dar, vom Schmelzpunkt 125° C. Es ist löslich in Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung, wenig löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Petroläther. Heisses Wasser löst etwas desselben, jedoch unter Zersetzung der Säure. Ebenso wird es von Alkohol und Eisessig unter teilweiser Zersetzung gelöst. Mit konzentrierter Salzsäure gekocht, wird die Verbindung als salzsaures Anilin gelöst und Phenylphosphinsäure abgespalten. In alkalischer Lösung ist das Salz auch bei langem Kochen sehr beständig.

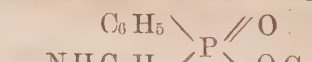
Das Ammoniumsalz der Säure giebt mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer einen hellblauen Niederschlag, der auch beim Kochen mit viel Wasser sich kaum löste.

Eine Elementaranalyse zeigte, dass sich in der That aus dem Anilinphenyloxychlorphosphin die Anilinphenylphosphinsäure gebildet hatte.

0,1855 gr angewandte Substanz ergaben 0,4197 gr CO_2 und 0,0880 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 61,69 % C und 5,26 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,80	61,69 %
H = 5,15	5,26 „

Anilinphenylphosphinsäurephenylester.



Zur Darstellung dieses Esters wurde auch das Gemisch von Anilinphenyloxychlorphosphin und Phenylphosphinsäuredianilid benutzt.

Ein Molekül reines, durch Destillation von Wasser befreites Phenol wurde mit einem Molekül Anilinphenyloxychlorphosphin in einem kleinen Kölbchen auf der Asbestplatte mit kleiner Flamme erhitzt. Bald nach der Verflüssigung trat lebhafte Reaktion unter starker Entwickelung von Salzsäuregas ein. Die Einwirkung wurde ab und zu durch Entfernen der Flamme etwas gemildert, um die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen. Als Endprodukt hinterblieb ein dickes, bald erstarrendes Öl, das zur Entfernung des überschüssigen Phenols mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt wurde. Zur Trennung von dem Phenylphosphinsäuredianilid, welches sich noch neben dem Oxychlorphosphin befunden hatte, wurde sodann der entstandene Ester in Äther gelöst, abfiltriert und das Filtrat der fraktionierten Destillation im Vakuum in einer Kohlensäureatmosphäre unterworfen. Der Phenylester siedete bei 235° C. unter 25 mm Druck und stellte ein sehr dickes, hellgelbes Öl dar, das aber sofort in der Vorlage erstarrte. Nachdem dieses auf dem Thonteller getrocknet war, blieben kleine gelblich-weisse, durchsichtige Krystalle zurück vom Schmelzpunkt 83° C.

Der Ester reagiert vollkommen neutral, ist unlöslich in Säuren und Alkali, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Beim starken Kochen mit konzentrierter Natronlauge spaltete er Anilin ab.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1378 gr angewandte Substanz ergaben 0,3515 gr CO_2 und 0,0650 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 69,55 % C und 5,23 % H.

II. 0,2790 gr angewandte Substanz ergaben 0,7131 gr CO_2 und 0,1370 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 69,69 % C und 5,48 % H.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 69,90	69,55	69,69 %
H = 5,17	5,23	5,48 „

Einwirkung von Para-Toluidin auf das Phenyloxychlorphosphin.

Zur Darstellung des Phenylphosphinsäuredi-p-Toluids verfuhr ich in ganz analoger Weise, wie bei der des Anilids.

Vier Moleküle zuvor mittelst Ätzkali entwässerten Para-Toluidins, welche sich in einem Kolben mit Rückflusskühler befanden, wurden bis zum Schmelzen erwärmt und dazu, unter Umschwenken, aus einem Tropftrichter ein Molekül Phenyloxychlorphosphin hinzugetropft. Es tritt hierbei eine starke Reaktion ein, indem sich die Masse unter Zischen heftig erhitzt und dann erstarrt. Es ist deshalb erforderlich, den Kolben schon während des Hinzutropfens des Phenyloxychlorphosphin auf der Asbestplatte ab und zu zu erhitzen, um die Masse in flüssigem Zustande zu erhalten.

Ist alles Oxychlorphosphin eingetragen und der Kolbeninhalt gleichmässig geschmolzen, so giesst man ihn in mit Salzsäure angesäuertes Wasser, worin derselbe sofort erstarrt zu hellgelben, anfangs glasigen, bald darauf undurchsichtigen Stücken. Diese wurden zerrieben und noch ca. 12 Stunden mit dem angesäuerten Wasser

digeriert, um alles etwa noch frei vorhandene Para-Toluidin als salzsaures Salz in Lösung überzuführen. Das abfiltrierte Pulver wird gut ausgewaschen und getrocknet.

Aus seiner Lösung in Alkohol krystallisierte das Phenylphosphinsäuredi-p-Toluid in feinen schneeweissen, leichten Nadeln vom Schmelzpunkt 223° C. Meine Erwartung, dass sich beim Zusammenbringen von Para-Toluidin mit Phenyloxychlorphosphin, entsprechend der Formel:

$$4\,C_6H_4.CH_3.NH_2 + C_6H_5.POCl_2 =$$

$$2\,C_6H_4.CH_3NH_2.HCl + C_6H_5.PO\begin{matrix}NH.C_6H_4.CH_3\\NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$$

das Para-Toluid der Phenylphosphinsäure gebildet hätte, wurde durch folgende Analysen bestätigt:

Verbrennung: 0,2600 gr angewandte Substanz ergaben 0,6795 gr CO_2 und 0,1445 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 71,26 % C und 6,16 % H.

Stickstoffbestimmung: 0,4795 gr angewandte Substanz ergaben 35 ccm N bei 18,6° und 762 mm = 0,040517 gr N, entsprechend einem Gehalte von 8,45 % N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,42	71,26 %
H = 6,25	6,16 „
N = 8,33	8,45 „

Die aus dem Alkohol umkrystallisierten Nädelchen besassen nach dem Trocknen auf dem Thonteller einen perlmutterähnlichen Glanz. Wie das Anilid, blieb auch das Para-Toluid der Phenylphosphinsäure unverändert beim Kochen mit verdünnten Säuren und Laugen. Beim

Kochen mit konzentrierter Kalilauge und mit konzentrierter Salzsäure wurde es nur wenig zersetzt, zerfiel aber beim Erhitzen auf 150° im zugeschmolzenen Rohr mit salzsäurehaltigem Eisessig in Phenylphosphinsäure und salzsaures Para-Toluidin.

Das Phenylphosphinsäuredi-p-Toluid ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in heissem Chloroform, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge.

Para-Toluidinphenylphosphinsäure.

$$C_6H_5.PO\begin{cases}NH.C_6H_4.CH_3\\OH.\end{cases}$$

Zur Darstellung der Para-Toluidinphenylphosphinsäure verfuhr ich in ähnlicher Weise, wie beim Anilid angegeben wurde. Ich brachte in einen Erlenmeyer-Kolben ein Molekül Phenyloxychlorphosphin mit einem Molekül wasserfreien, fein zerriebenen, salzsauren Para-Toluidins zusammen und erhitzte die Masse etwa 6 Stunden im Ölbade auf 180° C.

Die Operation wurde unterbrochen, als an dem oben mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Steigrohr keine Salzsäuredämpfe mehr zu bemerken waren. Den erkalteten Kolbeninhalt übergoss ich sodann mit wasserfreiem Äther, um das überschüssige Phenyloxychlorphosphin zu entfernen. Die vorher schmierige Masse zerfiel nun zu einem grauen, lockeren Pulver, das über Natronkalk getrocknet wurde.

Um das in dem Pulver enthaltene Säurechlorid in

die Säure selbst überzuführen, behandelte ich alsdann dasselbe mit heisser, verdünnter Ammoniaklösung und führte so das Para-Toluidinphenyloxychlorphosphin in das wasserlösliche Ammoniumsalz der

Para-Toluidinphenylphosphinsäure

über. Hierauf filtrierte ich die klare Lösung von dem in Wasser unlöslichen Phenylphosphinsäuredipara-Toluid ab.

Den auf Zusatz eines Überschusses von verdünnter Salzsäure im Filtrat entstehenden flockigen, weissen Niederschlag sammelte ich auf einem Filter, führte ihn mittelst Ammoniak noch mehrere Male in Lösung über, um ihn dann mit verdünnter Salzsäure wiederum zu fällen. Zum Schlusse wusch ich den Niederschlag mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion des ablaufenden Wassers aus. Das häufige Lösen und Fällen der Säure war deshalb notwendig, weil immer noch anfangs ein Teil schmierig ausfiel, und eine mit dem ersten Niederschlag ausgeführte Stickstoffbestimmung über 1 % N zu viel lieferte.

Die so gereinigte Säure stellt ein schneeweisses Pulver dar vom Schmelzpunkt 220 ° C. Sie ist löslich in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung. Unter teilweiser Zersetzung löst sie sich in Alkohol, Eisessig und etwas in Wasser. Mit verdünnter Salzsäure gekocht geht sie langsam und unvollständig in salzsaures Para-Toluidin und Phenylphosphinsäure über. Durch Kochen mit konz. Salzsäure erfolgt diese Zersetzung schneller und vollständig. In alkalischer Lösung ist das Salz auch bei langem Kochen sehr beständig.

Das Ammoniumsalz der Säure gab mit schwefelsaurer Kupferlösung einen hellblauen Niederschlag, der auch beim Kochen mit viel Wasser sich kaum löste.

Eine Elementaranalyse zeigte, dass sich in der That aus dem Para-Toluidinphenyloxychlorphosphin die Para-Toluidinphenylphosphinsäure gebildet hatte.

0,1615 gr angewandte Substanz ergaben 0,3732 gr CO_2 und 0,0840 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 63,01 % C und 5,77 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,15	63,01 %.
H = 5,66	5,77 „

Einwirkung von Anilin auf das Para-Tolyloxychlorphosphin.

In einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben, in welchem sich vier Moleküle Anilin befanden, liess ich aus einem Scheidetrichter ein Molekül Para-Tolyloxychlorphosphin eintropfen. Das Anilin war vorher durch Destillation gereinigt und über Kali getrocknet worden. Beim Zutropfen erwärmte sich die Flüssigkeit stark, färbte sich dunkelgelb und erstarrte beim Erkalten. Der Kolben wurde deshalb auf der Asbestplatte soweit erhitzt, bis der Inhalt eben vollständig geschmolzen war, und dieser sodann in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Hierin erstarrte die Masse sofort zu anfangs glasig durchsichtigen, bald darauf undurchsichtigen hellgelben Stücken. Diese zerrieb ich zu feinem Pulver und liess dasselbe noch

mehrere Stunden mit salzsäurehaltigem Wasser stehen, um alles noch freie Anilin in salzsaures Salz überzuführen und zu lösen.

Die vom salzsauren Anilin abfiltrierte und durch häufiges Auswaschen mit warmem Wasser gereinigte Substanz wurde in heissem Alkohol gelöst. Schon beim Erkalten schossen in der ganzen Krystallisationsschale kleine farblose Nadeln an, die nach der Trennung von der Mutterlauge und dem Trocknen auf dem Thonteller einen perlmutterähnlichen Glanz besassen.

Meine Erwartung, dass sich hierbei entsprechend der Formel:

$$4\,C_6H_5.NH_2 + C_6H_4.CH_3PO Cl_2 = 2\,C_6H_5.NH_2.HCl + OP\begin{matrix} C_6H_4.CH_3 \\ NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5, \end{matrix}$$

das Anilid der Para-Tolylphosphinsäure gebildet hätte, wurde durch folgende Analysen bestätigt:

1. Verbrennung: 0,1337 gr angewandte Substanz ergaben 0,3475 gr CO_2 und 0,0742 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 70,87 % C und 6,17 % H.

2. Verbrennung: 0,1420 gr angewandte Substanz ergaben 0,3680 gr CO_2 und 0,0785 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 70,67 % C und 6,15 % H.

1. Stickstoffbestimmung: 0,1222 gr angewandte Substanz ergaben 8,4 ccm N bei 16° und 752 mm = 0,0108428 gr N, entsprechend einem Gehalte von 8,87 % N.

2. Stickstoffbestimmung: 0,2481 gr angewandte Substanz ergaben 19 ccm N bei 19° und 762 mm = 0,0221376 gr N, entsprechend einem Gehalte von 8,92 % N.

Phosphorbestimmung: 0,2360 gr angewandte Substanz ergaben 0,0788 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,36 % P.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C =	70,80	70,87	70,67 %.
H =	5,90	6,17	6,15 „
N =	8,69	8,87	8,92 „
P =	9,62	9,36	— „

Zur Bestimmung des Phosphors wurde die Substanz mit Ätzkalk gemischt und im offenen ca. 8 mm weiten Rohre unter Hindurchleiten von Sauerstoff im Verbrennungsofen geglüht. Der Ätzkalk mit dem gebildeten phosphorsauren Calcium wurde in Wasser gegeben und durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure gelöst. Mit Ammoniummolybdat wurde dann die Phosphorsäure zur Fällung gebracht, das abfiltrierte Ammoniumphosphomolybdat nach dem Auswaschen in Ammoniak gelöst, die darin enthaltene Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und nach bekannter Weise weiter behandelt.

Es ergiebt sich aus den obigen Resultaten, dass der gebildete Körper in der That das Para-Tolylphosphinsäuredianilid ist.

Dasselbe blieb unverändert beim Kochen mit verdünnten Säuren und Laugen. Beim Kochen mit konz. Salzsäure und konz. Kalilauge wird es nur wenig zersetzt. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit salzsäurehaltigem Eisessig auf 150° C. zerfällt es in Para-Tolylphosphinsäure und salzsaures Anilin.

Die Krystalle sind leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge. Der Schmelzpunkt liegt bei 209° C.

Einwirkung von Brom auf das Para-Tolylphosphinsäuredianilid.

P. Rudert[1] erhielt durch Einwirkung von Brom auf das Orthophosphorsäureanilid ein Tribromsubstitutionsprodukt desselben. Die Reaktion schien aber nicht ganz glatt verlaufen zu sein, da sich Zersetzungsprodukte nebenher gebildet hatten. Indem ich mich nun im allgemeinen an dieser Darstellungsweise hielt, versuchte ich auch das Para-Tolylphosphinsäuredianilid zu bromieren.

Ein Molekül desselben wurde in Chloroform eben gelöst und dann drei Moleküle Brom nach dem jedesmaligen Entfärben aus einem Tropftrichter allmählich hinzugegeben. Die kaum gelb gefärbte Flüssigkeit wurde sodann zur Entfernung des überschüssigen Brom gelinde erwärmt und die nun vollständig farblose Lösung zum Erkalten bei Seite gesetzt. Sofort schieden sich jetzt kleine weisse Nadeln aus, bis allmählich die ganze Flüssigkeit krystallinisch erstarrte. Schmelzpunkt- und Brom-Bestimmungen von verschiedenen Darstellungen ergaben immer abweichende Zahlen, die nur auf Gemische von bromwasserstoffsaurem Mono- nnd Dibromanilin stimmten. Ausserdem

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.

lösten sich die Krytalle zum Unterschied von Para-Tolylphosphinsäuredianilid sehr leicht in Wasser auf, und eine qualitative Phosphorbestimmung zeigte, dass Phosphor überhaupt nicht mehr vorhanden war.

Das Para-Tolylphosphinsäuredianilid hatte sich bei der Einwirkung von Brom gespalten in ein Gemisch von Mono- und Di-Bromanilin und Para-Tolylphosphinsäure.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Para-Tolylphosphinsäuredianilid.

Analog, wie A. Michaelis und Paneck[1] die Benzophosphinsäure und Weller[2] die Toluphosphinsäure durch Oxydation der Methyl-Gruppen erhalten haben, wurde auch die Oxydation des Para-Tolylphosphinsäuredianilid versucht. Ein Molekül desselben wurde in ungefähr 2 Liter Wasser fein suspendiert und die schwach alkalische Flüssigkeit auf 60—70 ° C. erwärmt. Nach und nach wurden sodann zwei Moleküle übermangansauren Kaliums in Lösung nach dem jedesmaligen Entfärben hinzugegeben. Nach drei Tagen war die Oxydation vollendet. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd wurde abfiltrirt und das Filtrat nach dem Übersättigen mit Salzsäure zur Trockne verdampft.

Der trockne Rückstand wurde hierauf zu feinem Pulver zerrieben und die darin enthaltene freie Säure vom Chlorkalium durch ein Gemisch von zwei Teilen absolutem Alkohol und einem Teil absolutem Äther

[1]) Ber. XIV, 405.
[2]) Ber. XX, 1724.

getrennt. Das alkoholisch-ätherische Filtrat wurde sodann in der Kälte verdunstet, um eine Veresterung zu verhüten, und der Rückstand darauf noch mehrere Male mit Wasser übergossen und eingedampft, wodurch sowohl die überschüssige Salssäure entfernt, als auch ein durch die Gegenwart derselben und des Alkohols vielleicht gebildeter Säureester zerstört wurde.

Nach dieser Behandlung restierte eine schwach gelb gefärbte, pulverige Masse, welche aus reinem Benzophosphinsäuredianilid bestehen musste. Mehrere Elementaranalysen zeigten jedoch, dass sich statt dieser die Para-Benzophosphinsäure und salzsaures Anilin gebildet hatten.

1. Elementaranalyse: 0,1980 gr angewandte Substanz ergaben 0,3150 gr CO_2 und 0,0793 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 43,38 % C und 4,44 % H.

2. Elementaranalyse: 0,2180 gr angewandte Substanz ergaben 0,3435 gr CO_2 und 0,0813 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 42,97 % C und 4,13 % H.

Berechnet auf Para-Benzophosphinsäure:		Gefunden: I.	II.
C	= 41,50	43,38	42,97 %.
H	= 3,46	4,44	4,13 „

Para-Benzophosphinsäuredianilid würde 64,77 % C und 4,82 % H verlangen. Da ausserdem der Schmelzpunkt des Oxydationsproduktes wie derjenige der Para-Benzophosphinsäure oberhalb 300° C. liegt, so ist in der That durch die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Para-Tolylphosphinsäuredianilid die Para-Benzophosphinsäure entstanden.

Anilin-n-Tolylphosphinsäure.

$$CH_3.C_6H_4.PO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ OH. \end{cases}$$

Ein Molekül Para-Tolyloxychlorphosphin wurde mit einem Molekül völlig reinem, wasserfreiem Anilin in einem Erlenmeyer-Kolben zusammengebracht und mehrere Stunden im Ölbade auf 150° C. erhitzt. Die Operation wurde unterbrochen, als an dem oben mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Steigrohr keine Salzsäuredämpfe mehr zu bemerken waren. Die erkaltete Schmelze übergoss ich mit wasserfreiem Äther, um das überschüssige Para-Tolyloxychlorphosphin zu entfernen. Hierbei zerfiel die vorher schmierige Masse zu einem grauen, lockeren Pulver, das über Natronkalk getrocknet wurde.

Um das in dem Pulver enthaltene Anilin-p-Tolyloxychlorphosphin in die entsprechende Säure überzuführen, kochte ich dasselbe mit verdünnter Ammoniaklösung, wodurch das wasserlösliche Ammoniumsalz der Säure entstand, und fällte nun aus der vom gleichfalls gebildeten Para-Tolylphosphinsäuredianilid abfiltrierten und erkalteten Lösung die Anilin-p-Tolylphosphinsäure mit verdünnter Salzsäure.

Den so entstehenden flockigen, weissen Niederschlag sammelte ich auf einem Filter, führte ihn mit Ammoniak noch mehrere Male in Lösung über, um ihn dann mit verdünnter Salzsäure wieder zu fällen. Zum Schlusse wusch ich den Niederschlag mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion des ablaufenden Wassers aus. Die so gereinigte Säure stellt ein schneeweisses

Pulver dar vom Schmelzpunkt 150° C. Es ist löslich in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung, wenig löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Petroläther. Heisses Wasser löst etwas, jedoch unter Zersetzung der Säure. Ebenso lösen Eisessig und Alkohol unter teilweiser Zersetzung. Mit konz. Salzsäure einige Zeit gekocht, wird die Verbindung als salzsaures Anilin gelöst und Para-Tolylphosphinsäure abgespalten. In alkalischer Lösung ist das Salz auch bei langem Kochen sehr beständig.

Eine Elemantaranalyse zeigte, dass sich in der That aus dem Anilin-p-Tolyloxychlorphosphin die Anilin-p-Tolylphosphinsäure gebildet hatte.

Elementaranalyse: 0,2130 gr angewandte Substanz ergaben 0,4920 gr CO_2 und 0,1120 gr H_2O, entsprechend einem Gehalt von 62,98 % C und 5,83 % H.

Stickstoffbestimmung: 0,2022 gr angewandte Substanz ergaben 10,4 ccm N bei 19° und 752 mm = 0,011802 gr N, entsprechend einem Gehalt von 5,85 % N.

Berechnet auf die Formel: $CH_3.C_6H_4.PO\begin{cases}NH.C_6H_5\\OH\end{cases}$	Gefunden:
C = 63,15	62,98 %.
H = 5,66	5.83 „
N = 5,67	5,85 „

Anilin-p-tolylphosphinsaures Kupfer.

$$\left[\begin{matrix}CH_3.C_6H_4\\NH.C_6H_5\end{matrix}\right\rangle P\begin{matrix}//O\\\backslash O\end{matrix}\Big]_2 Cu.$$

Zur Darstellung des Kupfersalzes wurde die Anilin-

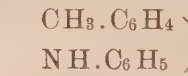
p-Tolylphosphinsäure in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst, das überschüssige Ammoniak durch längeres Stehen im Vakuum-Exsikkator verdunstet und das neutrale Filtrat mit schwefelsaurer Kupferlösung versetzt. Es schied sich sofort ein schwerer, hellblauer Niederschlag ab, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Derselbe war auch beim Kochen mit viel Wasser kaum löslich.

Eine Kupferbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2365 gr Substanz ergaben 0,0315 gr CuO, entsprechend einem Gehalt von 10,90 % Cu.

Nach der Theorie muss anilin-p-tolylphosphinsaures Kupfer enthalten 11,03 % Cu. Es ist also in der That ein Salz obiger Zusammensetzung entstanden.

Anilin-p-Tolylphosphinsäure-Phenylester.



Zur Darstellung des Esters wurde das Gemisch von Para-Tolylphosphinsäuredianilid und Anilin-p-Tolyloxychlorphosphin benutzt. Ein Molekül reines, wasserfreies Phenol wurde mit einem Molekül Anilin-p-Tolyloxychlorphosphin in einem kleinen Kölbchen auf der Asbestplatte mit kleiner Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit trat zugleich mit der Verflüssigung eine lebhafte Reaktion ein, die sich durch starke Entwicklung von Salzsäure

bemerkbar machte. Ab und zu wurde das Kölbchen vom Teller entfernt, um die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen. Als Endprodukt blieb ein dickes, bald erstarrendes Öl zurück, das zur Entfernung des überschüssigen Phenols nochmals mit Wasser ausgeschüttelt wurde. Zur Trennung von dem Para-Tolylphosphinsäuredianilid, welches sich noch neben dem Anilin-p-Tolyloxychlorphosphin befunden hatte, wurde sodann die Masse mit Äther übergossen, der gelöste Ester vom Dianilid abfiltrirt und im Vakuum im Kohlensäurestrom der fraktionierten Destillation unterworfen. Der Phenylester siedete konstant bei 283° C. unter 48 mm Druck und stellte ein sehr dickes, lichtbrechendes, hellgelbes Öl dar. Derselbe erstarrte nach langer Zeit zu einer festen Krystallmasse, die bei 59° C. schmolz.

Der Ester reagiert vollkommen neutral, ist unlöslich in Säuren und Alkali, fast gar nicht löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Äther. Beim starken Kochen mit konz. Natronlauge wird Anilin abgespalten.

Elementaranalyse: 0,3830 gr angewandte Substanz ergaben 0,9865 gr CO_2 und 0,1950 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 70,24 % C und 5,65 % H.

Stickstoffbestimmung: 0,4531 gr angewandte Substanz ergaben 15,2 ccm N bei 15° und 760 mm = 0,017803 gr N, entsprechend einem Gehalte von 3,92 % N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,58	70,24 %.
H = 5,57	5,65 „
N = 4,33	3,92 „

Einwirkung von Para-Toluidin auf das Para-Tolyloxychlorphosphin.

Vier Moleküle zuvor mit Ätzkali entwässerten Para-Toluidins, welche sich in einem Kolben mit Rückflusskühler befanden, wurden mit kleiner Flamme auf der Asbestplatte zum Schmelzen erwärmt, und dazu unter Umschwenken aus einem Tropftrichter ein Molekül Para-Tolyloxychlorphosphin hinzugetropft. Es trat dabei eine heftige Reaktion ein, unter starker Erhitzung der Masse, bis diese plötzlich erstarrt. Es ist deshalb erforderlich, den Kolben schon während des Hinzutropfens des Para-Tolyloxychlorphosphins ab und zu zu erhitzen, um die Masse flüssig zu erhalten.

Nachdem alles Oxychlorphosphin eingetragen war, wurde die gleichmässig geschmolzene Masse in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, worin dieselbe sofort erstarrte zu hellgelben, anfangs glasigen, bald darauf undurchsichtigen Stücken. Diese wurden zerrieben und noch mehrere Stunden mit dem angesäuerten Wasser digeriert. Das abfiltrierte Pulver wurde gut ausgewaschen und getrocknet. Nachdem dasselbe einige Male aus heissem Alkohol umkrystallisiert war, stellte es feine schneeweisse, leichte Nadeln dar vom Schmelzpunkte 237° C.

1. Verbrennung: 0,1608 gr angewandte Substanz ergaben 0,4234 gr CO_2 und 0,0980 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 71,80 % C und 6,78 % H.

2. Verbrennung: 0,1768 gr angewandte Substanz ergaben 0,4646 gr CO_2 und 0,1066 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 71,66 % C und 6,71 % H.

1. Stickstoffbestimmung: 0,2044 gr angewandte Substanz ergaben 14,4 ccm bei 752 mm und $21^0 = 0{,}01621728$ gr N, entsprechend einem Gehalte von 7,93 % N.

2. Stickstoffbestimmung: 0,1502 gr angewandte Substanz ergaben 10,8 ccm bei 761 mm und $20^0 = 0{,}012188$ gr N, entsprechend einem Gehalte von 8,11 % N.

Phosphorbestimmung: 0,3150 gr angewandte Substanz ergaben 0,0980 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,66 % P.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 72,00	71,80	71,66 %.
H = 6,57	6,78	6,71 „
N = 8,00	7,93	8,11 „
P = 8,85	8,66	— „

Die Bestimmung des Phosphors wurde wie beim Para-Tolylphosphinsäuredianilid beschrieben, im offenen Rohre mit Ätzkalk ausgeführt.

Es ergiebt sich aus obigen Resultaten, dass der gebildete Körper in der That das Di-p-Toluid der Para-Tolylphosphinsäure ist.

Der chemische Prozess bei der Bildung ist derselbe, wie beim Para-Tolylphosphinsäuredianilid angegeben ist:

$$CH_3.C_6H_4 - POCl_2 + 4\,C_6H_4.CH_3.NH_2 =$$
$$2\,C_6H_4.CH_3.NH_2.HCl + C_6H_4.CH_3$$
$$\diagdown \quad \diagup NH.C_6H_4.CH_3$$
$$PO$$
$$\diagup \quad \diagdown NH.C_6H_4.CH_3.$$

Die aus Alkohol umkrystallisierten Nädelchen besassen nach dem Trocknen auf dem Thonteller einen perlmutterähnlichen Glanz. Dieselben blieben unver-

ändert beim Kochen mit verdünnten Säuren und Laugen. Beim Kochen mit konz. Kalilauge und mit konz. Salzsäure wird es nur wenig zersetzt, zerfällt aber beim Erhitzen auf 150° C. im zugeschmolzenen Rohre mit salzsäurehaltigem Eisessig in Para-Tolylphosphinsäure und salzsaures Para-Toluidin.

Das Para-Tolylphosphinsäure-di-p-Toluid ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, schwer löslich in heissem Chloroform, Äther, Benzol Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge.

Einwirkung von Brom auf das Para-Tolylphosphinsäure-di-p-Toluid.

Analog dem Versuche, das entsprechende Anilid zu bromieren, versuchte ich es auch mit dem Para-Toluid.

Ein Molekül desselben löste ich in Chloroform und und gab dann aus einem Tropftrichter nach dem jedesmaligen Entfärben 3 Moleküle Brom hinzu. Den kleinen Überschuss von Brom, der sich durch schwache Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar machte, entfernte ich durch schwaches Erwärmen und liess sodann die Lösung langsam erkalten. Die sich reichlich ausscheidenden langen, farblosen Nadeln wurden auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Chloroform ausgewaschen. Dieselben erwiesen sich aber, wie beim Para-Tolylphosphinsäuredianilid, als Spaltungsprodukte. Verschiedene Brombestimmungen liessen auf Brom-p-Toluidine schliessen und dass sich ein Para-Tolylphosphinsäurebrom-p-Toluid nicht gebildet hatte, wurde durch eine qualitative Phos-

phorbestimmung bewiesen. Der Phosphor hatte sich bei der Einwirkung von Brom als Para-Tolylphosphinsäure abgespalten und das Para-Toluidin als Brom-p-Toluidin ausgeschieden.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Para-Tolylphosphinsäure-di-p-Toluid.

Ein Molekül desselben wurde in viel Wasser fein verteilt, mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht und auf 60—70° C. erwärmt. Nach und nach wurden sodann zwei Moleküle übermangansauren Kaliums in Lösung nach dem jedesmaligen Entfärben hinzugegeben. Nach drei Tagen wurde, als die Oxydation vollendet war, das ausgeschiedene Mangansuperoxyd abfiltriert und das Filtrat, nachdem dasselbe mit Salzsäure übersättigt war, zur Trockne eingedampft.

Dem trocknen Rückstand, bestehend aus Chlorkalium und freier Säure, wurde letztere durch ein Gemisch von zwei Teilen absolutem Alkohol und einem Teil absolutem Äther entzogen und das alkoholisch-ätherische Filtrat langsam in der Kälte verdunstet, um eine Veresterung zu verhüten. Der Rückstand, der noch etwas schmierig war, wurde sodann noch einige Male mit Wasser übergossen und wieder eingedampft, um sowohl die überschüssige noch anhaftende Salzsäure zu entfernen, als auch einen doch gebildeten Säureester zu zerstören.

Der jetzt zurückbleibende fast weisse, pulverige Rückstand musste die entstandene reine Säure enthalten. Dieselbe musste, durch Oxydation aller Methylgruppen entstanden, folgende Zusammensetzung haben:

$$C_6H_4.CO.OH$$
$$\diagdown \quad \diagup NH.C_6H_4.CO.OH$$
$$PO \diagdown NH.C_6H_4.CO.OH.$$

Aber ebenso, wie sich aus dem Para-Tolylphosphinsäuredianilid durch Oxydation und dadurch hervorgerufene Spaltung die Para-Benzophosphinsäure und salzsaures Anilin gebildet hatte, war auch hier analog Para-Benzophosphinsäure und Amidobenzoësäure entstanden, wie durch zwei Elementaranalysen nachgewiesen wurde.

1. Verbrennung: 0,1880 gr angewandte Substanz ergaben 0,300 gr CO_2 und 0,0768 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 43,51 % C und 4,53 % H.

2. Verbrennung: 0,2690 gr angewandte Substanz ergaben 0,4210 gr CO_2 und 0,1025 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 42,67 % C. und 4,22 % H.

Berechnet auf:	Gefunden:	
Para-Benzophosphinsäure:	I.	II.
C = 41,50	43,51	42,67 %
H = 3,46	4,53	4,22 „

Die erwartete dreibasische Säure verlangt 57,27 % C, also 15 % C mehr. Da ausserdem der Schmelzpunkt, wie bei der Para-Benzophosphinsäure über 300° C. liegt, so ist eine Spaltung durch Kaliumpermanganat nach schon oben angegebener Gleichung entstanden.

Para-Toluidin-p-Tolylphosphinsäure.

$$CH_3.C_6H_4 - PO\begin{cases} NH.C_6H_4.CH_3 \\ OH. \end{cases}$$

In einen Erlenmeyer-Kolben brachte ich ein Molekül Para-Tolyloxychlorphosphin mit einem Molekül staub-

trocknem, fein zerriebenen, salzsauren Para-Toluidin zusammen und erhitzte das Gemisch etwa 6 Stunden im Ölbade auf 180° C. Unter lebhafter Salzsäureentwickelung löste sich allmählich das salzsaure Para-Toluidin auf, und eine schwach gelbliche Lösung blieb zurück. Nach dem Erkalten übergoss ich die Schmelze mit wasserfreiem Äther, um den Überschuss von Para-Tolyloxychlorphosphin zu entfernen.

Die vorher schmierige Masse zerfiel dabei zu einem lockeren Pulver, das über Natronkalk getrocknet wurde. Dieses Pulver enthielt neben dem grösstenteils entstandenen Para-Tolylphosphinsäure-di-p-Toluid ca. 20% des Para-Toluidin-p-Tolyloxychlorphosphins.

Um das in dem Pulver enthaltene Säurechlorid in die Säure selbst überzuführen, behandelte ich dasselbe mit heisser, verdünnter Ammoniaklösung und führte das Oxychlorphosphin in das wasserlösliche Ammoniumsalz der Para-Toluidin-p-Tolylphosphinsäure über.

Aus der filtrierten und erkalteten Lösung fällte ich die freie Säure durch einen Überschuss von verdünnter Salzsäure, während die Flüssigkeit vorsichtig abgekühlt wurde.

Den auf diese Weise erhaltenen weissen, flockigen Niederschlag sammelte ich auf einem Filter, führte ihn mit Ammoniakflüssigkeit noch mehrere Male in Lösung über, um ihn dann mit verdünnter Salzsäure wieder zu fällen.

Die so gereinigte Säure stellt ein weisses Pulver dar vom Schmelzpunkt 208° C. Sie ist löslich in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung, wenig löslich in Chloroform und Äther, unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Petroläther. Heisses Wasser löst etwas,

jedoch unter Zersetzung der Säure. Ebenso lösen Alkohol und Eisessig unter teilweiser Zersetzung. Mit konz. Salzsäure gekocht, wird die Verbindung als salzsaures Para-Toluidin gelöst und Para-Tolylphosphinsäure abgespalten. In alkalischer Lösung ist das Salz auch bei langem Kochen beständig. Das Ammoniumsalz der Säure giebt mit Barytwasser einen schweren, weissen Niederschlag.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1980 gr angewandte Substanz ergaben 0,4660 gr CO_2 und 0,110 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 64,17% C und 6,16% H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,36	64,17 %
H = 6,13	6,16 „

Para-Toluidin-p-tolylphosphinsaures Kupfer.

$$\left[\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ NH . CH_3 . C_6H_4 \end{matrix} \diagdown P \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}\right]_2 Cu.$$

Zur Darstellung wurde als Ausgangsmaterial das Ammonsalz in schwach ammoniakalischer Lösung gebraucht. Auf Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer schied sich sofort ein hellblauer Niederschlag ab, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Derselbe war sehr schwer löslich in viel heissem Wasser.

Kupferbestimmung: 0,2110 gr Substanz ergaben 0,0280 gr CuO, entsprechend einem Gehalte von 10,64% Cu.

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 10,80	10,64 %.

Es war also in der That ein Salz von obiger Zusammensetzung entstanden.

Para-Toluidin-p-Tolylphosphinsäure-Phenylester.

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4 \diagdown \\ NH.CH_3.C_6H_4 \diagup \end{array} P \begin{array}{l} = O \\ \diagdown O.C_6H_5. \end{array}$$

Ein Molekül reines, durch Destillation vom Wasser befreites, Phenol wurde mit einem Molekül Para-Toluidin-p-Tolyloxychlorphosphin in einem kleinen Kölbchen auf der Asbestplatte mit kleiner Flamme erhitzt. Bald nach der Verflüssigung trat eine lebhafte Reaktion ein und damit eine starke Entwicklung von Salzsäuregas. Ab und zu wurde die Einwirkung durch Entfernen der Flamme etwas gemildert, um die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen. Das zurückbleibende dicke, bald erstarrende Öl wurde zur Entfernung des überschüssigen Phenols mit Wasser einige Male ausgeschüttelt. Sodann wurde der entstandene Ester in Äther gelöst, von Tolylphosphinsäure-di-p-Toluid, welches sich neben dem Oxychlorphosphin befunden hatte, abfiltriert und das Filtrat der fraktionierten Destillation im Vakuum in einer Kohlensäureatmosphäre unterworfen. Der Ester siedet bei 280° C. unter 32 mm Druck und stellte ein sehr dickes, lichtbrechendes, hellgelbes Öl dar, das nach langer Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrte vom Schmelzpunkt 48° C.

Der Ester reagiert neutral, ist unlöslich in Säure und Alkali, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Beim starken Kochen mit konz. Natronlauge wird Para-Toluidin abgespalten.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2606 gr angewandte Substanz ergaben 0,6792 gr CO_2 und 0,1350 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 71,07 % C und 5,74 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,21	71,07 %.
H = 5,93	5,74 „

Beiträge zur Kenntnis der Para-Benzophosphinsäure.

A. Michaelis und Paneck[1] stellten 1880 zuerst die Para-Benzophosphinsäure dar durch Oxydation der Para-Tolylphosphinsäure mit Kaliumpermanganat. Das Oxydationsprodukt wurde mit Essigsäure übersättigt, eingedampft und das entstandene Kaliumacetat durch Lösen in absolutem Alkohol vom unlöslichen sauren benzophosphinsauren Kalium getrennt. Letzteres wurde sodann in konz. Salzsäure gelöst und langsam mit kleiner Flamme verdunstet, wobei sich die Para-Benzophosphinsäure in gestreiften Platten ausschied.

Die Wiederholung des Versuches bestätigte die Angaben Panecks.

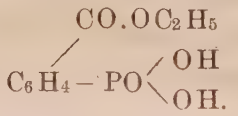
Da sich aber das saure benzophosphinsaure Kalium nur sehr schwer in einer sehr grossen Menge heisser Salzsäure löste, suchte und fand ich noch eine andere Methode zur Trennung der Para-Benzophosphinsäure vom Chlorkalium, indem ich die, wenn auch nicht bedeutende, Löslichkeit der Säure in absolutem Alkohol hierzu benutzte.

Das Oxydationsprodukt, entstanden durch die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Para-Tolylphosphin-

[1]) Ber. XIV., 405.

säure, wurde nach dem Filtrieren mit Salzsäure übersättigt, eingedampft, noch einige Male zur Entfernung der noch anhaftenden Salzsäure mit Wasser übergossen und dann zur Trockne verdampft. Der vollständig staubtrockne Rückstand wurde sodann mit heissem absoluten Alkohol behandelt, worin sich die Para-Benzophosphinsäure auflöste, und vom unlöslichen Chlorkalium abfiltriert. Aus dem Alkohol krystallisierte sofort beim Erkalten die freie Säure in kleinen weissen Nädelchen aus, die in ihren Eigenschaften mit der von Paneck dargestellten Säure übereinstimmten.

Para-Benzophosphinsäureäthylester.



Zur Darstellung dieses Esters wurden 10 gr Para-Benzophosphinsäure in absolutem Äthylalkohol fein verteilt und dann trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Da die Veresterung unter starker Wärmeentwicklung vor sich ging, so wurde der Kolben mit Eiswasser abgekühlt. Nachdem alle Benzophosphinsäure sich gelöst hatte und die Salzsäure nicht mehr absorbiert wurde, unterbrach ich das Einleiten und destillierte den überschüssigen Alkohol auf dem Wasserbade ab. Es blieb hierbei eine dicke, farblose Flüssigkeit zurück von angenehm aromatischem Geruch, die nach dem Trocknen über Ätzkalk und Reiben mit dem Glasstabe fest wurde. Wie eine Elementaranalyse zeigte, war auf diese Weise ein Gemisch

entstanden, bestehend aus neutralem und saurem Ester. Da dieselben nicht rein zu erhalten waren, so versuchte ich, aus dem Silbersalz einen reinen Ester zu erhalten. Ich löste deshalb das entstandene Pulver in Wasser und setzte allmählich unter Umschwenken Silbernitratlösung hinzu, worauf das Silbersalz sofort als schwerer weisser Niederschlag ausfiel, der sich am Licht dunkel färbte.

Derselbe wurde abfiltriert, in destilliertem Wasser auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salpetersäure gelöst und das Silber durch vorsichtiges Zusetzen von Salzsäure als Chlorsilber gefällt. Aus dem Filtrat krystallisierte ein Ester in farblosen, schönen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 78° C. Um denselben herum hatte sich noch eine pulverige Masse ausgeschieden vom Schmelzpunkt 140° C., wahrscheinlich wieder ein Gemisch von saurem und neutralem Ester, das aber leicht von den Krystallen zu trennen war.

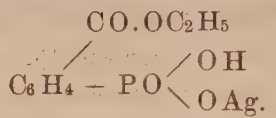
Eine Elementaranalyse zeigte, dass diese aus dem sauren Äthylester der Para-Benzophosphinsäure bestanden.

Bestimmung von C und H:

0,2560 gr angewandte Substanz ergaben 0,4400 gr CO_2 und 0,1120 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 46,86 % C und 4,85 % H.

Berechnet auf die Formel:	Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ PO\begin{cases} OH \\ OH. \end{cases} \end{cases}$	
C = 46,95	46,86 %
H = 4,78	4,85 „

Saures Silbersalz
des Para-Benzophosphinsäureäthylester.



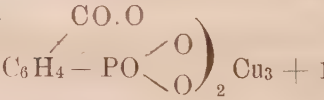
Zur Darstellung des Silbersalzes wurde der Para-Benzophosphinsäureäthylester in Wasser gelöst und nach und nach Silbernitratlösung unter Umrühren zugesetzt. Es fielen sofort feine schneeweisse Krystallflitter aus, die am Licht sich kaum färbten. Dieselben wurden abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Dunkeln auf einem Thonteller besassen sie einen silberglänzenden Schein. Die Krystalle lösen sich in viel Wasser, sehr leicht in verdünnter Salpetersäure.

Eine Silberbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1980 gr angewandte Substanz ergaben 0,0840 gr Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 31,92% Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 32,04	31,92%.

Para-benzophosphinsaures Kupfer.



Als Ausgangsmaterial benutzte ich das Ammoniumsalz der freien Para-Benzophosphinsäure. Dasselbe wurde in Wasser gelöst und schwefelsaures Kupfer in Lösung nach und nach zugegeben. Es schied sich

sofort ein hellbrauner krystallinischer Niederschlag ab, der beim Kochen mit viel Wasser sich nur wenig löste. Derselbe enthielt, wie eine Krystallwasserbestimmung zeigte, $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser.

0,2125 gr angewandte Substanz enthielten 0,0086 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 4,20 % oder $1^1/_2$ Molekülen H_2O.

Eine Kupferbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2039 gr angewandte Substanz ergaben 0,0821 gr CuO, entsprechend einem Gehalte von 32,14 % Cu.

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 32,19	32,14 %.

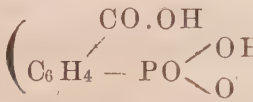
Ein Versuch, durch Einwirkung von schwefelsaurer Kupferlösung auf die freie Säure, ein saures Salz zu erhalten, führte zu keinem Resultate, da sich auch hierbei fast nur neutrales benzophosphinsaures Kupfer bildete und nur sehr wenig eines sauren Salzes, wie eine Analyse ergab.

Kupferbestimmung: 0,3050 gr angewandte Substanz ergaben 0,1172 gr CuO, entsprechend einem Gehalte von 30,60 % Cu.

Berechnet auf das neutrale Salz:	Gefunden:
Cu = 32,19	30,60 %.

Das saure Salz würde 13,50 % verlangt haben.

Saures benzophosphinsaures Barium.



Dasselbe wurde erhalten durch Auflösen von freier Para-Benzophosphinsäure in Wasser und Zusatz von Chlorbarium-Lösung. Es scheiden sich nach einiger Zeit schöne weisse Krystalle aus, die sich nur sehr schwer in Wasser wieder lösten. Schneller erfolgte die Ausscheidung, wenn auch nicht so schön krystallinisch, beim Erwärmen der Flüssigkeit.

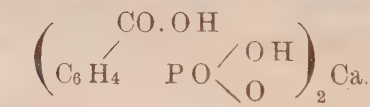
Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Krystallwasser enthielten dieselben nicht.

Eine Bariumbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1972 gr angewandte Substanz ergaben 9,0851 gr $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 25,37 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 25,41	25,37 %.

Saures benzophosphinsaures Calcium.



Auch dieses Salz wurde erhalten, durch Zusatz von Chlorcalcium-Lösung zu einer Auflösung der freien Para-Benzophosphinsäure. Die sich nach einiger Zeit, schneller beim Erhitzen, abscheidenden weissen Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Dieselben besassen kein Krystallwasser und waren fast unlöslich in kochendem Wasser.

Eine Calciumbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2720 gr angewandte Substanz ergaben 0,0352 gr CaO, entsprechend einem Gehalte von 9,24% Ca.

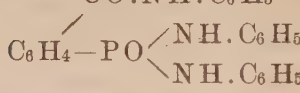
Berechnet:	Gefunden:
Ca = 9,04	9,24 %.

Betreffs der Konstitution des Barium- und Calciumsalzes waren zwei Möglichkeiten vorhanden: Entweder hatte sich ein benzoësaures oder, wie eher von der stärkeren Phosphorsäure zu erwarten war, ein phosphorsaures Salz gebildet. Um dieses festzustellen, benutzte ich die Eigenschaft der Para-Benzophosphinsäure, sich beim Erhitzen zu spalten in Benzoësäure und Metaphosphorsäure. Erstere zerfällt sodann wieder auf Zusatz von Natronhydrat in Benzol und Kohlensäure (Mitscherlichs Reaktion). Zur Ausführung dieses Versuches nun erhitzte ich die Salze in einem trocknen Reagensglase auf Zusatz von etwas Natronhydrat, löste die Schmelze in Wasser, filtrirte und versetzte das Filtrat mit Barytwasser, worauf sich sofort ein starker Niederschlag abschied, der sich als Bariumcarbonat erwies, ein Zeichen, dass das Barium resp. Calcium mit dem Phosphor verbunden war und sich Natriumcarbonat in Lösung befand. Wäre ein benzoësaures Salz vorhanden gewesen, so würde sich statt des kohlensauren Natriums kohlensaurer Kalk gebildet haben, der dann, weil in Wasser unlöslich, abfiltriert worden wäre, und es hätte also im Filtrate kein kohlensaures, sondern phosphorsaures Salz enthalten sein müssen.

Da ausserdem beim Erhitzen des sauren benzophosphinsauren Bariums oder Calciums freie Benzoësäure sublimiert und nicht etwa benzoësaures Barium oder

Calcium zurückbleibt, wie es eintreten müsste, wenn das Barium resp. Calcium als benzoësaure Salze vorhanden gewesen wären, so ist unzweifelhaft die Konstitution der sauren Salze folgende:

Para-Benzophosphinsäureanilid.



Ähnlich wie ich durch die Einwirkung von Para-Tolyloxychlorphosphin auf Anilin ein Dianilid erhielt, versuchte ich durch Zusammenbringen von Anilin mit dem Para-Benzophosphinsäurechlorid, das schon von Paneck[1] dargestellt war, ein Trianilid der Para-Benzophosphinsäure zu erhalten.

Zu diesem Zweck brachte ich ein Molekül festes Para-Benzophosphinsäurechlorid in ein Kölbchen, worin sich sechs Moleküle, vorher durch fraktionierte Destillation gereinigtes und über Chlorcalcium getrocknetes Anilin befanden und leitete die Reaktion ein durch gelindes Erwärmen auf der Asbestplatte. Jetzt ging die Einwirkung schnell vor sich, indem das Para-Benzophosphinsäurechlorid sich unter grosser Wärmeentwicklung in dem Anilin auflöste. Die gleichmässig flüssige, noch

[1]) Ber. XIV, 408.

etwas erwärmte Flüssigkeit wurde sodann in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, wo dieselbe bald fest wurde. Die weisse Masse wurde zerrieben und noch einige Stunden mit salzsäurehaltigem Wasser digeriert, um noch etwa freies Anilin in salzsaures überzuführen und als solches zu lösen. Dann wurde das Pulver abfiltriert, mit lauwarmen Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Dasselbe löste sich ziemlich schwer in Alkohol, aus welchem es umkrystallisiert wurde. Beim Erkalten des heissen Alkohols schieden sich kleine weisse Krystalle aus.

Meine Erwartung, dass sich durch das Zusammenbringen von Para-Benzophosphinsäurechlorid mit Anilin, entsprechend der Formel:

$$6\,C_6H_5.NH_2 + C_6H_4\begin{matrix}CO.Cl\\ \diagup\end{matrix} - PO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\ \diagup\end{matrix} - PO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix}$$
$$+ 3\,C_6H_5.NH_2.HCl,$$

das Anilid der Para-Benzophosphinsäure gebildet hätte, wurde durch zwei Elementaranalysen bestätigt.

Bestimmung von C und H:

I. 0,1840 gr angewandte Substanz ergaben 0,4730 gr CO_2 und 0,0850 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 70,10 % C und 5,12 % H.

II. 0,2120 gr angewandte Substanz ergaben 0,5460 gr CO_2 und 0,1025 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 70,23 % C und 5,36 % H.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 70,25	70,10	70,23 %.
H = 5,15	5,12	5,36 „

Das Para-Benzophosphinsäureanilid blieb unverändert beim Kochen mit verdünnten Säuren und Laugen. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Kalilauge wird es nur wenig zersetzt, indem sich Para-Benzophosphinsäure und salzsaures Anilin bildet. Die Krystalle sind leicht löslich in Eisessig und heissem Alkohol, schwer in Chloroform, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge.

Der Schmelzpunkt liegt bei 242° C.

Amido-p-Benzophosphinsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}CO.NH_2\\PO(OH)_2.\end{cases}$$

Ein Versuch, analog der Darstellung von Benzamid das Para-Benzophosphinsäurechlorid mit käuflichem kohlensauren Ammoniak in einer Reibschale zusammen zureiben und daraus das entstandene Para-Benzophosphinsäureamid zu isolieren, gelang mir nicht wegen der allzu grossen Löslichkeit von Chlorammonium in allen Lösungsmitteln des Amids. Weil ferner das Pulver beim Zusammenreiben zu viel Feuchtigkeit anzog und schon dadurch das Amid in die leicht lösliche Amido-

säure überging, liess sich deshalb auch nicht durch Eiswasser, worin das Amid selbst schwer löslich ist, eine Trennung vornehmen. Ein Versuch, mit trocknem Ammoniakgas auf das gelöste Para-Benzophosphinsäurechlorid einzuwirken, führte zu einem besseren Resultate.

Etwa 10 gr Para-Benzophosphinsäurechlorid wurden in wasserfreiem Benzol gelöst und dazu unter Abkühlen absolut trocknes Ammoniakgas geleitet. Nachdem dasselbe nicht mehr absorbiert wurde und die Flüssigkeit sich nicht mehr erwärmte, wurde das Einleiten unterbrochen, das Benzol von dem ausgeschiedenen Pulver, welches neben Chlorammonium das Para-Benzophosphinsäureamid enthalten musste, möglichst schnell abfiltriert und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Sodann wurde dasselbe noch fein zerrieben, auf ein gut laufendes Filter gebracht und durch häufiges Übergiessen mit Eiswasser das unlösliche Amid vom sich lösenden Chlorammonium getrennt.

Durch Kochen mit Wasser wurde das Para-Benzophosphinsäureamid unter Abspaltung von Ammoniak in die lösliche Ammoniumverbindung der Amidobenzophosphinsäure übergeführt, die Lösung zur Darstellung der freien Säure mit Silbernitratlösung versetzt und das ausgeschiedene amidobenzophosphinsaure Silber abfiltriert und ausgewaschen. Nachdem dasselbe dann wieder in Wasser unter Zufügen eines Tropfens Salpetersäure gelöst worden war, setzte ich tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, filtrierte vom ausgeschiedenen Chlorsilber ab und dampfte die Lösung auf dem Wasserbade langsam ein. Die

Amido-p-benzophosphinsäure krystallisierte in kleinen spitzen Nadeln aus der konzentrierten Lösung aus. Der Schmelzpunkt liegt über 300° C. Dass sich in der That die Amidobenzophosphinsäure gebildet hatte, wurde durch folgende Analysen bestätigt:

Bestimmung von C und H:

0,2490 gr angewandte Substanz ergaben 0,3800 gr CO_2 und 0,0920 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 41,61 % C und 4,10 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,2373 gr angewandte Substanz ergaben 13,8 ccm N bei 17° und 756 mm = 0,015932 gr, entsprechend einem Gehalte von 6,71 % N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 41,79	41,61 %.
H = 3,98	4,10 „
N = 6,96	6,71 „

Amido-p-benzophosphinsaures Silber.

$$C_6H_4\begin{cases}CO.NH_2\\PO(OAg)_2.\end{cases}$$

Zur Darstellung desselben wurde die vorher erwähnte Ammoniumverbindung der Amidobenzophosphinsäure benutzt, zu der Lösung derselben in Wasser ein Tropfen Ammoniakflüssigkeit und sodann unter Umrühren Silbernitratlösung in geringem Überschuss hinzugegeben. Der sich sofort ausscheidende weisse, am Licht sich

schwärzende, Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Eine Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2340 gr angewandte Substanz ergaben 0,1620 gr AgCl, entsprechend einem Gehalte von 52,11 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 52,04	52,11 %.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung mit Rat und That, welche er mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu teil werden liess, meinen herzlichen Dank auszusprechen.